

特許庁長官

出願国 ドイツ国

出願日 1971年1月15日
(P2101817.7)
1971年10月7日
(P2150038.9)



特許願

昭和47年1月13日

特許庁長官 井土武久 殿

1. 発明の名称 ポリオキシメチレンを基体とする
熱可塑性成形材料

2. 発明者

住所(居所) ドイツ国マインツ、トーマス・マン・ストラッセ、5

氏名 ルードルフ・ケルン (ほか4名)

3. 特許出願人

住所(居所) ドイツ国フランクフルト、アム、マイン(寄地無し)

名称(氏名) ファルブウエルケ、ヘキスト、アクチエンゲゼル
シャフト、フォルマルス、マイスター、ルン
ス、ウント、ブリュニング

国籍 ドイツ国

代表者 ヘルベルト・ウ
代表者 ハイブリッヒ

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地(虎の門電気ビル)
(電話 03(502)1476(代表))

氏名 井理士(4013) 江崎 光 好

方式
審査

47 005634

明 細 書

1. 発明の名称 ポリオキシメチレンを基体とする
熱可塑性成形材料

2. 特許請求の範囲

線状ポリオキシメチレン99.999~90重量
百分と分枝を有する又は網状化したポリオキシ
メチレン0.001~10重量百分との混合物から
なる熱可塑性成形材料。

3. 発明の詳細な説明

ポリアセタール(ポリオキシメチレンPOM)
が極めて著しい結晶化傾向を有することは公知
である。その熔融物を少くし過冷するだけで球
晶の速かな成長が認められ、これは大抵の場合
光波長より遙かに大きく、ポリアセタール物質
に著しい不透明さを与える。更に結晶化経過の
結果として該物質の内部に並びに表面に多数の
微視的に小さい亀裂並びに内部的緊張が生ずる。
この様な亀裂や内部的緊張によつてポリオキシ
メチレンからなる成形体、例えば射出成形部材
の機械的性質が不都合な影響をうける。上記の

(1)

②特願昭47-5634

⑪特開昭47-14249

④3公開昭47.(1972)8.7 (全15頁)

審査請求 無

⑬日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

庁内整理番号

6714 45

⑤2日本分類

250D11

販売部は個々の球晶が大きくなればなる程それ
だけ著しいものになる。

更に高分子ポリオキシメチレンに0.0001
~0.5重量百分のタルクを添加し、この無機添加
物を該有機物質中に均等に分散せしめることに
よつて、射出成形部材の結晶構造を一様にする
ことができ、かくして100ミクロンの平均球
晶直径の粗い球晶構造から4~8ミクロンの球
晶直径の均質構造をうることができることも公
知である(英国特許第1133490号明細書
参照)。この場合には射出成形した試料を問題
にしているので、上述の粒度に関する記載は加
圧下に50~100℃の温度で結晶化せしめら
れた製品に関するものである。

更に又ポリオキシメチレンを熔融前に、ポリ
オキシメチレン熔融物中に全く又は僅かにしか
溶解しない特定の有機核発生化剤、例えばヒド
ロキシル基含有イミダゾール-又はピラチン-
誘導体、と混合すれば、ポリオキシメチレンの
球晶の大きさを減少せしめうることも公知であ

(2)

る（英特許第1193708号明細書参照）。

次に又熱可塑性の結晶化しうる高重合体例えばオキシメチレン重合体の結晶構造を、該重合体溶解物の冷却に際して、該重合体の結晶子融点より高い温度で化学的に安定な核発生化剤によつて変性しうることも公知である（米国特許第3367926号明細書参照）。多数の極めて種々の化学的化合物と共にポリオキシメチレンも核発生化剤として挙げられるが、ポリオキシメチレンが別のポリオキシメチレン用の核発生化剤として適当であるかどうかについては例らの記載もない。しかしホルムアルデヒド又はトリオキサンの公知の網状のホモ-又は共-重合体をホルムアルデヒド又はトリオキサンの同一の又は別の網状のホモ-又は共-重合体の添加によつて核発生化を行うべく試みても、いづれも核発生化効果は得られない。

本発明の対象は網状のポリオキシメチレン99.99~90重量%と分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレン0.001~10重

(3)

及び分枝を有する又は網状化したポリエーテルと共重合せしめるか、或は網状のポリオキシメチレンを分枝を有する又は網状化したポリエーテルと反応せしめることにより

製造することができる。

本発明による成形材料中の網状ポリオキシメチレンの割合は特に99.99~95重量%であるのが好ましく、一方(a)及び(b)による分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの割合は特に0.01~5重量%であるのが好ましい。特に良好な性質を示すのは網状重合体99.9~98重量%と(a)及び(b)による分枝状の又は網状化した重合体0.1~2重量%とから組成された成形材料である。

(c)による分枝状の又は網状化したポリオキシメチレンを含む本発明による成形材料は特に網状のポリオキシメチレン99.9~95重量%と分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレン0.1~5重量%を含有する。特に良好な性質を示すのは網状ポリオキシメチレン99.5~97

(5)

特開昭47-14249 (2)

重量%との混合物からなる熱可塑性成形材料である。

本発明による成形材料中に使用された網状ポリオキシメチレンは公知の方法によつて得られ、ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモ重合体、或はトリオキサン及びトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの単官能的に反応する化合物からなる共重合体である。

本発明によつて使用された分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンは

- a) トリオキサンをトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの多官能的に反応する化合物及び此合によりトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの単官能的に反応する化合物と共重合せしめることにより、或は
- b) 側位又は連鎖位に官能性基を有する網状ポリオキシメチレンについて後から分枝化反応又は網状化反応を行うことにより、或は
- c) トリオキサンをトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの単官能的に反応する化合物

(4)

、重量%と分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレン0.5~5重量%とを含有する、(c)による分枝状の又は網状化したポリオキシメチレンを含む本発明による成形材料である。

メルトインデックスの低い分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの場合には一般にメルトインデックスの比較的高いポリオキシメチレンの場合より少許で満足の核発生化が達せられる。

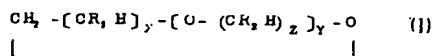
ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモ重合体とは末端ヒドロキシル基が化学的に例えばエステル化やエーテル化によつて分解しないように安定化されているホルムアルデヒド-又はトリオキサン-ホモ重合体を意味する。

網状のトリオキサン-共重合体を使用する場合にはトリオキサン用共重合体として、夫々0.1~2.0重量%毎に0.5~1.0重量%の量で、環状成員3~5個毎に3個の環状エーテル、及び環状成員5~11個毎に5~8個のトリオキサンとは異なる環状アセタール、及び網状ポリアセ

(6)

タールが使用せられる、最も好適なのはトリオキサン 99~95 重量多と上記共成分 1~5 重量多とよりなる共重合体である。

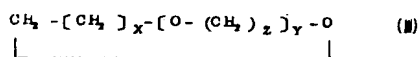
環状エーテル並びに環状アセタールとしては次式(I)



なる化合物が使用せられる。

上式に於て、 R_1 及び R_2 は同一でも相異つていてもよく、夫々炭素原子、炭素原子数 1~6 個殊に 1~3 個の脂肪族アルキル基（この基は 1~3 個のハロゲン原子殊にクロル原子を含むことができる）、又はフェニル基を意味する。 x 、 y 及び z については x は 1~3 の整数でそして y は 0 であるか、又は x は 0、 y は 1~3 の整数でそして z は 2 であるか、又は x は 0、 y は 1 として z は 3~6 の整数殊に 3 又は 4 である。或は又 R_1 は炭素原子数 2~6 個殊に 2~4 個のアルコキシメチル基又はフェノキシメチル基を意味し、その際 x は 1 で y は 0 であり、 R_2 は上

(7)



なる化合物が使用せられる。

上式に於て、 x は 1~3 の整数で y は 0 であるか、又は x は 0、 y は 1~3 の整数でそして z は 2 であるか、又は x は 0、 y は 1 として z は 3~6 の整数殊に 3 又は 4 である。

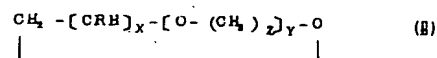
環状エーテルとしては殊に 3 個の環構成員を有するもの、例えばエチレンオキサイド、ステロールオキサイド、プロピレンオキサイド及びエピクロルヒドリン並びにフェニルグリシジルエーテルが適する。

環状アセタールとしては、殊に、炭素原子数 2~8 個殊に 2~4 個の脂肪族又は環状脂肪族の α 、 ω -ジオールの環状ホルマールが適し、その炭素鎖は炭素原子 2 個を隔てて酸素原子によつて介在されていてもよい。かかる化合物としては例えばグリコールホルマール（1,3-ジオキソラン）、ブタンジオールホルマール（1,3-ジオキセパン）及びジグリコールホルマール

(9)

の意味を有する。

環状エーテル並びに環状アセタールとして特適当なのは次式(III)



なる化合物である。

上式に於て、 R は水素原子、炭素原子数 1~6 個殊に 1~3 個の脂肪族アルキル基（この基は 1~3 個のハロゲン原子殊にクロル原子を含むことができる）、又はフェニル基を意味する。 x 及び y については x は 1~3 の整数でそして y は 0 であるか、又は x は 0、 y は 1~3 の整数でそして z は 2 であるか、又は x は 0、 y は 1 として z は 3~6 の整数殊に 3 又は 4 である。或は又 R は炭素原子数 2~6 個殊に 2~4 個のアルコキシメチル基又はフェノキシメチル基を意味し、その際 x は 1 で y は 0 である。

殊に環状エーテル並びに環状アセタールとしては次式(IV)

(8)

ル（1,3,6-トリオキソカン）並びに 4-クロル-メチル-1,3-ジオキソラン及びヘキサンジオールホルマール（1,3-ジオキソナン）が挙げられる。

環状ポリアセタールとしては上に規定した環状アセタールのホモ-又は共-重合体並びに脂肪族又は環状脂肪族の α 、 ω -ジオールと脂肪族のアルデヒド又はテオアルデヒド、殊にホルムアルデヒド、とからなる環状重合体が適する。殊に、炭素原子数 2~8 個殊に 2~4 個の脂肪族の α 、 ω -ジオールの環状ホルマールのホモ重合体、例えばポリジオキソラン、ポリ-（1,3-プロパンジオールホルマール）及びポリ-（1,4-ブタンジオールホルマール）が使用せられる。

本発明によつて使用された環状ポリオキシメチレンの換算比粘度の値（RDV-値）〔これはジフェニルアミン 2 重量多を含むブテロラクトン中で 140℃で 0.5g/100ml の濃度で測定された〕は 0.07~250 dl.g⁻¹ 殊に 0.14

(10)

$\sim 1.20 \text{ dB}\cdot\text{g}^{-1}$ である。このポリオキシメチレンの結晶子融点は $140 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲にあり、その密度は $1.58 \sim 1.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (DIN 53479 によつて測定) である。

本発明によつて使用された融状の殊に二元又は三元トリオキサン共重合体は公知の方法で単量体をカチオン作用触媒の存在下に $0 \sim 100^\circ\text{C}$ で殊に $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で重合せしめることによつて製造される〔例えば英国特許第 903668 号明細書参照〕。この場合触媒としては例えばルイス酸例えば三弗化硼素及び五弗化アンチモン及びルイス酸の錯化合物、殊にエーテラート、例えば三弗化硼素ジエチルエーテラート及び三弗化硼素-ジ-第三ブチルエーテラートなどが使用される。又プロトン酸例えば過塩素酸並びに塩様化合物、例えばトリフェニルメチルヘキサフルオロホスフェート、トリエチルオキシニウムテトラフルオロボラート又はアセチルパークロラートが適当である。重合は塊状で又は懸濁液として又は溶液として行うことができ

03

る。不安定部分を除くために共重合体を熱的な又は加水分解的な統制された部分分解（第一級アルコール末端基にまで）に付することが好ましい〔例えば英国特許第 926903 号、第 951272 号及び第 986925 号明細書参照〕。

本発明によつて使用された、ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモ重合体も同じく公知の方法で単量体を接触的に重合せしめることによつて製造される〔例えば米国特許第 2768994 号明細書及び英国特許第 877820 号明細書参照〕。

トリオキサンをトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの多官能的に反応する化合物及び場合によりトリオキサンと単官能的に反応する少くとも一つの化合物と共重合せしめることによつて、本発明により使用せられた分枝を有する又は網状化したものによるポリオキシメチレンを製造する場合、多官能的化合物は一般に $0.01 \sim 5$ 重量部殊に $0.05 \sim 2$ 重量部の量で、又単

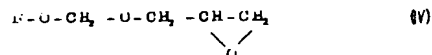
04

官能的化合物は一般に $0.1 \sim 10$ 重量部殊に $1 \sim 5$ 重量部の量で使用される。

単官能的に反応する化合物としては本発明により使用された融状のトリオキサン-共重合体を製造する場合に述べた環状エーテル、環状アセタール及び環状ポリアセタールが使用される。

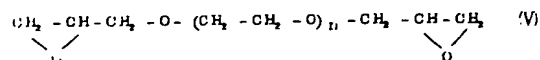
多官能的に反応する化合物としては上述の単官能性の環状エーテル-又は環状アセタール-基の少くとも一つを含み、且つ環状アセタール基を全く含まないか又は一つ又はそれ以上含む単量体の又はオリゴマーの化合物が使用される。しかしその際上記の反応性の環状エーテル-、環状アセタール-及び環状アセタール-基の総数は少くとも 2 である。好ましくはアルキルグリシジルホルマール、ポリグリコールジグリシジルエーテル、アルカンジオールジグリシジルエーテル及びビス-（アルカントリオール）-トリホルマールが使用される。

アルキルグリシジルホルマールとは次式(V)の化合物が了解されるべきである：



上記の式に於て R は炭素原子数 $1 \sim 10$ 個殊に $1 \sim 5$ 個の脂肪族アルキル基を意味する、殊に好適なのは上記の式に於て R が融状の低級脂肪族アルキル基を意味するアルキルグリシジルホルマール、例えばメチルグリシジルホルマール、エチルグリシジルホルマール、プロピルグリシジルホルマール及びブチルグリシジルホルマールである。

ポリグリコールジグリシジルエーテルとしては次式(V)の化合物が呼称される：

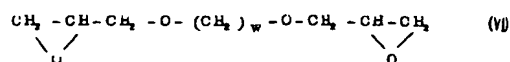


上記の式に於て n は $2 \sim 5$ の整数を意味する。殊に適当なのは上記の式に於て n が 2 又は 3 を意味するポリグリコールジグリシジルエーテル、例えばジエチレン-グリコールジグリシジルエーテル及びトリエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

04

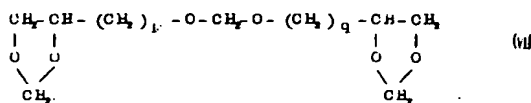
03

アルカンジオールジグリシジルエーテルとしては次式(VI)の化合物が呼称される：



上式に於て w は 2 ~ 6 殊に 2 ~ 4 の整数を意味する。殊に適當なのはブタンジオールジグリシジルエーテルである。

ビス(アルカントリオール) - トリホルマールとは 1 個の環状のホルマール基と 2 個の環状のホルマール基を含む化合物を意味し、殊に次式(VII)の化合物が挙げられる：



上式に於て p 及び q は夫々 3 ~ 9 の整数殊に 3 又は 4 を意味する。殊に適當なのは上記の式に於て p 及び q が同一の数を意味する対称的ビス(アルカントリオール) - トリホルマール、例えばビス(1,2,5 - ペンタントリオール) - トリホルマール及び殊にビス(1,2,6 - ヘキサ

09

例として使用することも可能である。

この分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンを製造するためのその他の可能性は環状のポリオキシメチレンを、カチオン性触媒の使用下に及び殊に不活性稀釈剤(例えばシクロヘキサン、 n -ヘキサン又はメチレンクロライド)の使用下に、前述の多官能性化合物と反応せしめることにある。

本発明によつて使用された分枝を有する又は網状化されたものによるポリオキシメチレンは側位又は非側位に官能性基を有する環状ポリオキシメチレンを、場合によりこの基を他の官能性基に化学的に変換した後且つ又場合により二官能性の網状化剤の存在下に、分子内反応せしめることによつて得られる。

側位又は非側位に官能性基を有する上述のポリオキシメチレンはトリオキサン 99.9 ~ 60 重量%殊に 99.7 ~ 80 重量%、環構成員 3 ~ 5 個の環状エーテル又はトリオキサンとは異なる環構成員 5 ~ 11 個の環状アセタール又は環状ポリ

107

トリオール) - トリホルマールである。

本発明によつて使用される分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンを製造するための多官能的に反応する化合物としては、1,2

(5-11) - トリオールの 1 モルと分子量 62 ~ 1000 の α , ω - ジオールの 0 ~ 1 モル、炭素原子数 1 ~ 11 個の 1 価のアルコールの 0 ~ 1 モル及び反応混合物の OH -基 2 モル当りに対して 1 モルのホルムアルデヒドとを反応せしめることによつて得られるオリゴマーのホルマールも使用することができる〔英国特許第 1171107 号明細書参照〕。

トリオキサンと上記の多官能性及び単官能性化合物との共重合は環状のトリオキサン共重合体の製造に対して既に記載した方法で行われる。不安定な端端の分解は原則的にトリオキサン共重合体の末端基の安定化に対して公知の方法によつて行われる。しかし分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンを更に後処理することなしに微細に粉碎した形で直接的に核発生化

09

アセタール 0 ~ 20 重量% 殊に 0.1 ~ 10 重量%及びトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの多官能性化合物 0.1 ~ 20 重量% 殊に 0.2 ~ 10 重量%よりなる混合物の重合によつて製造する。

特に良好な結果は、単官能性化合物 1 ~ 5 重量%と多官能性化合物 1 ~ 5 重量%とを使用する場合に得られる。

官能性基を含む環状ポリオキシメチレンを製造するためには多官能性化合物として、一方に於ては重合条件下に反応する官能性基を有し、且つ又一方に於ては重合条件下に反応しない少くとも一つの官能性基を有する単量体化合物を使用する。この目的に対して殊に適當なのは芳香族又は脂肪族の置換基——これ自体少くとも一つの始めは反応しない官能性基を有する——を有する飽和の環状のエーテル又はアセタール、或は少くとも一つの不飽和結合を有する環状のエーテル又はアセタールである。殊にアルデヒド、ヒドロキシ、ニトロ又はエステル

08

イ或はハロゲン原子を含むエポキシ化合物、例えば、*o*-, *m*-及び*p*-グリシドオキシベンズアルデヒド、3-メチル-4-グリシドオキシベンズアルデヒド、3-メトキシ-4-グリシドオキシベンズアルデヒド、*p*-グリシドオキシ-ニトロベンゾール、2,4-ジニトロ-1-グリシドオキシ-ベンゾール、1,6-ジニトロ-2-グリシドオキシナフタリン、*p*-グリシド-オキシ安息香酸メチルエステル、エポキシ-メタアクリル酸メチルエステル、*p*-グリシドオキシ-桂皮酸メチルエステル及びエピクロルヒドリンを使用するのが好ましい。不飽和の環状アセタールとしては、特に、不飽和結合1個を有する環状ホルマールで環構成員が6個より多いもの、殊に7個及び8個のもの、例えば、3-ジオキサ-シクロヘプテン-(5)又は環には存在しない二重結合を有し且つ環構成員が5-11個、殊に5-8個の環状ホルマール、例えば、4-ビニル-ジオキソラン-1,3及び5-ビニル-1,3-ジオキサ-シクロヘキサンが使用さ

(4)

よりその官能性基を化学的に変化した後、官能性基を相互に直接的に反応せしめるか又は二官能性の網状化剤と反応せしめる。この場合の溶媒は溶液として又は懸濁液として又は特に熔融物として行う。溶剤としては不活性の極性溶剤、例えばベンジルアルコール、クロルベンゾール、ジメチルホルムアミド及び γ -ブチロラクトンが使用せられる。懸濁剤としては炭素原子数6-18個の不活性な脂肪族、環状脂肪族又は芳香族の炭化水素、例えばヘキサン、シクロヘキサン及びトルオールが適する。

網状化は50-230℃の温度で行われる。この温度は溶液の場合は110-170℃が、懸濁液の場合は50-170℃が、又熔融物の場合は150-230℃が特に好都合である。

光化学的に起された反応も同様に好適である〔英特許第863176号及び第1155863号明細書参照〕。

アルデヒド基を含むポリオキシメチレンは二官能的に作用する網状化剤、殊にヒドラジン、

れる。

不飽和の環状エーテルとしては、特に、環構成員が3-5個で環には存在しない二重結合を有する環状エーテル、例えばブタジエンモノオキサイド、ジシクロペンタジエンモノオキサイド及びビニルシクロヘキセンオキサイド(1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン)が使用される。

重合は公知の方法で単量体をカチオン作用触媒の存在下に0-100℃殊に50-90℃の温度で重合することによつて行われる〔例えば英特許第1146649号、第1179260号、第1179576号、第1031705号及び第1039936号明細書参照〕。不安定な鎖端の分解は原則的にトリオキサン共重合体の末端基の安定化に対して公知の方法によつて行うことができる。

側位又は基鎖位に官能性基を有する環状ポリオキシメチレンを分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンに変換するのには、場合に

(5)

テレフタル酸ジヒドラジド、セミカルバジド、ジシアンジアミド、尿素、チオ尿素、チオアセトアミド、アンモニヤ、アセトン、脂肪族並びに芳香族のジアミン(例えばヘキサメチレンジアミン及びフェニレンジアミン)或はジイソシアネート(例えば4,4'-ジイソシアナト-ジフェニル-メタン)との重合により相互に結合せしめるのがよい〔例えば英特許第1156045号明細書参照〕。場合によつては塩基性触媒(例えばピペリジン)を存在させることが好都合である。

側位にニトロ基を有するポリオキシメチレンはこれを先づ公知の方法で側位にアミノ基を有するポリオキシメチレンに変える。ついでこのアミノ基を適当な二官能性試剤例えばジアルデヒド類〔例えばテレフタル-ジアルデヒド、グリオキサール、グルタル-ジアルデヒド〕、ジイソシアネート〔例えばヘキサン-1,6-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート-(1,5)及び4,4'

(6)

(7)

—ジイソシアナトジフエニルメタン〕又はジカルボン酸無水物〔例えばマレイン酸無水物、琥珀酸無水物、フタル酸無水物〕と結合することによつて分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが得られる。

側位にエステル基を有するポリオキシメチレンはそのエステル基を遊離のカルボキシル基に変えた後（英國特許第1191505号参照）二官能的に作用する網状化剤を用いて相互に結合せしめる。この場合特にジイソシアネート、ジアミン（例えばフェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン）、ジオール〔例えばブタンジオール-（1,4）〕、ヒドラジン又はジヒドラジトと反応せしめる。なお未離化のエステル基を直接ジオール例えばブタンジオール-（1,4）と好ましくは塩基性のエステル交換触媒例えば水酸化ナトリウムの存在下に反応せしめることも又可能である。

側位にヒドロキシル基を有するポリオキシメチレン——これは例えばトリオキサンをエピク

(2)

ポリオキシメチレンに変えられる。

別に異つた反応性を有するポリオキシメチレンを相互に反応せしめることもできる。例えばアルデヒド基を有するものをアミノ基を有するものと反応せしめて網状化生成物をうることができる。

本発明により使用された分枝を有する又は網状化したのによるポリオキシメチレンの新発の要旨はトリオキサンを分枝を有する網状化したポリエーテルと場合によりトリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つの化合物の存在下に重合せしめることにある。この場合トリオキサン99.99～50重量部毎に99.8～70重量部とトリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つの化合物0～20重量部毎に0.1～10重量部と分枝を有する又は網状化したポリエーテル0.01～50重量部毎に0.1～20重量部との混合物を場合により使用する。従来の特許はトリオキサン98.5～85重量部、トリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つ

(2)

ロールヒドリンと共重合せしめ、この重合体を水酸化アルカリ溶液と反応せしめてクロル原子をヒドロキシル基と交換することによつて得られる——は二官能的に作用する網状化剤、例えばジイソシアネート、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸エステル又はジケテンを用いて相互に結合せしめる。

側位にハロゲン原子（特にクロル原子）を有するポリオキシメチレンは側位のハロゲン原子を1分子当りに少くとも2個の弱酸性に反応する基を有する有機化合物のアルカリ塩と、特にビスフェノール類、例えば4,4'-ジヒドロキシ-ジフエニル-ジメチル-メタン又は4,4'-ジヒドロキシ-ジフエニル-メタンと直接反応せしめることによつて分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンに変えることができる。

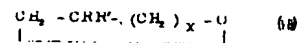
側位又は側位に二重結合を有する網状ポリオキシメチレンは例えば脂肪酸や2-ノルカブテンズチアゾールと共に溶融物として反応せしめることによつて分枝を有する又は網状化した

(2)

の化合物1～5重量部及び分枝を有する又は網状化したポリエーテル0.5～10重量部を用いた場合に選せられる。

分枝を有する又は網状化したポリエーテルとしては環状成員3～5個の少くとも一つの族に二つの単官能的に反応する環状エーテルと二官能的に反応する環状エーテル、即ち2個の環状エーテル基を含み且つ3～5個族に3又は4個の環状成員を有する脂肪族又は芳香族脂肪族の化合物との共重合体が使用せられる。

この場合単官能的に反応する環状エーテルとしては特に次式(1)



〔式中、R及びR'は同一でも相異つていてもよく、夫々水素原子、炭素原子数1～6個族に1～3個の脂肪族アルキル基（これは1～3個のハロゲン原子族にクロル原子を含むことができる）、又はフェニル基を意味し、xは0又は1又は2である。〕

なる化合物が使用せられる。

(2)

かゝる化合物の例としてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、エピクロヒドリン、オキサシクロブタン、3,3-ビス(クロルメチル)-オキサシクロブタン及びテトラヒドロフランが挙げられる。

二官能的に反応する環状エーテルとしては殊に炭素原子数2~8の環状2~4個の α, ω -ジオールのジグリシジルエーテル(その炭素数は2個の炭素原子を隔て、酸素原子により介在されていることができる)、又はビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル、又は2個のオキサシクロブタン基で置換された炭素原子数1~6個の脂肪族又は環状脂肪族の炭化水素が使用される。

かゝるエーテルの例としては1,3-プロパンジオール-ジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオール-ジグリシジルエーテル、グリコールジグリシジルエーテル、ジグリコールジグリシジルエーテル、トリグリコールジグリシジルエーテル、4,4'-ビス-グリシドオキシフェニル-ジ

(7)

合物との共重合は環状トリオキサン共重合体の製造に対して既に述べた方法で行われる。

更に、分枝を有する又は網状化したポリエーテルを環状ポリオキシメチレン中に組入れるべく、ポリエーテルとポリオキシメチレンとを、殊にポリエーテル用溶剤(例えばシクロヘキサン又はメチレンクロライド)の存在下に且つカチオン作用触媒の使用下に0~100℃好ましくは50~90℃の温度で反応せしめることも可能である。不安定部分の除去又はヒドロキシ末端基の化学的安定化は既述の如くして行う。

本発明によつて使用された分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンはDIN 53735により温度190℃、荷重216 kgに於て0~50 g/10 min. 殊に0~10 g/10 min. のメルトインデックス(I_2)を示す。 I_2 が0である下限の記載は、本発明によつて使用されたポリオキシメチレンが一定の網状化度以上ではもはや熔融しないか不溶であること、即ちメルトインデックス又はRBV-値についての特徴づけ

(8)

メチル-メタン、1,2-ビス-(3-オキサシクロブチル)-エタン、1,4-ビス-(3-オキサシクロブチル)-ブタン及び2,9-ジオキサ-ジスビロ-[3,2,3,2]-ジ옥テカンが挙げられる。

二官能的に反応する環状エーテルの割合は一般に99.99~98重量%殊に99.95~99重量%であり、一方二官能的に反応する環状エーテルの割合は0.01~2重量%殊に0.05~1重量%である。

分枝を有する又は網状化したポリエーテルの製造は一般に公知の方法により単量体をカチオン性又はアニオン性の重合開始剤を用いて共重合せしめることにより行われる。しかしこのポリエーテルは環状ポリエーテルを後からグラフト化又は融合することによつて得ることもできる。

トリオキサンと上述の分枝を有する又は網状化したポリエーテル及び場合にによりトリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つの化

(9)

は不能であることを意味する。特に好適なのはメルトインデックス(I_2)が0.1~5 g/10 min. なる分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンである。

本発明による成形材料の二つの成分は熱、酸素及び光に対して安定化するために安定化剤と混合し、ついで熔融物として均質化することができる。熱安定化剤としては例えばポリアミド、多塩基性カルボン酸のアミド、アミジン類、ヒドラジン類、炭素酸及びポリ-(N-ビニルラクタム)が適し、又酸化安定化剤としてはフェノール類殊にビスフェノール類及び芳香族アミンが、又安定化剤としては α -ヒドロキシベンゾフェノン-及びベンゾトリアゾール-誘導体を使用される。その際安定化剤は全混合物に対して全体で0.1~10重量%殊に0.5~5重量%の量で使用される。

本発明による成形材料を製造するためには各成分を夫々粉末状又は粒状で相互に混合し、ついで熔融状態で均質化する。メルトインデック

(10)

ス - 値が $0.1 \text{ g} / 10 \text{ ml}$ 以下の分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンは殊に微粉末状（粒径 $< 1 \text{ ミクロン}$ ）で使用する。

本発明による成形材料中の成分の混合及び均質化は加熱しうる任意の混合機、例えばローラー、カレンダー、捏ね機又は押出機で行う。混合温度は各成分の結晶子融点以上であることが好ましく、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 殊に $170 \sim 200^\circ\text{C}$ である。

明らかに、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが本発明による成形材料中に存在することによつて成形体を製造する際に核発生化が起る。これは球晶の細小化で証明せられ、成形体の機械的性質の改善を生ぜしめる。例えば変性されていない線状ポリオキシメチレンに比し球圧強度、降伏応力、引張強度及びねじり強度の増昇が認められる。核発生化によるその他の結果として加工速度の増昇を可能ならしめる結晶化速度の増昇が生ずる。この加工速度が一層速かになるということは特に射出成形に於

64

けるサイクル - 時間が一層短くなること及び射出成形部材の許容差が一層狭くなることで注目される。

分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンを本発明により線状ポリオキシメチレン用核発生化剤として使用することは、この分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが一定の品質を以て合取でき、しかも生成物の特殊な精製、例えば核発生化剤として適当な天然に存在する動物を使用した場合に必要であるものを精製を行う必要がないという点で有利である。

分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンを少量添加することによつて線状ポリオキシメチレンの核発生化を行うことは全く一般的に可能である。ここに抄挙した、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの製造の可能性は勿論完全ではあり得ない。その製造例は唯二三の可能な実施形式の概要を示しうるにすぎず、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの本発明による適用がその特殊な製造

65

法によつて制限をうけるものではない。

本発明による成形材料は機械的に例えば細かく切り刻むか又は粉砕することによつて粒状物、切片、薄片又は粉末などに粉砕することができる。又該成形材料は融可塑性に例えば射出成形又は押出成形によつて加工することができる。又該成形材料は半製品又は完成品として使用せられる成形体、例えば棒、棒などの棒状物、板、フィルム、帯状物、皿及び管などの製造に適し、特に尺度の精確な機械部材、例えば歯車、軸受部材及び機械エレメントの製造に適する。

例 1 ~ 6

トリオキサン 9.8 重量部とエチレンオキサイド 2 重量部とからなり、密度 1.41 g/cm^3 、HSV - 値 0.73 dl/g 及び結晶子融点 166°C なる線状共重合体を粉末状で線状ポリオキシメチレンの断に対して 0.5 重量部のビス - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メチル - フェニル) - ノタン及び 0.1 重量部のジシアンジアミド、並びに種々の塩（夫々混合物に対して）

66

の予め同様に安定化し、網状化した、トリオキサン 9.8 重量部、エチレンオキサイド 1.8 重量部及び 1.4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル 0.2 重量部よりなる粒状形とした三元重合体 [メルトインデックス (M_i) = $0.2 \text{ g}/10 \text{ ml}$] と混合し、スクリー型押出機中で 200°C で均質化する。押出機のシリンダー中に於ける滞留時間は約 4 分である。夫々得られたポリオキシメチレン - 混合物を押出機から排出した後粒状化する。

得られた生成物について球晶の大きさを測定する。この場合粒状物又は成形体を 2 個のガラス板の間で 180°C で溶解し、続いて大気圧の下に 150°C で結晶化して厚さ 10 ミクロン のフィルム——これは顕微鏡的に観察する——を製造する。

更に得られた成形材料から $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}$ の寸法の板を押出温度 200°C 、成形温度 80°C で射出成形し、この板を VDE 0302（負荷時間：10 秒）による球圧強度試験に使用する。

67

引伏力と引裂強度とは夫々太さ 1 mm の射出成形した引張り棒 ($\frac{1}{4}$ の均等棒) について DIN 53455 により測定する。

ねじり強度は厚さ 2 mm のプレス板よりなる試験棒について DIN 53447 により温度 20℃、加荷時間 60 秒で測定する。

本発明による成形材料からなる成形体の球晶の大きさ及び機械的性質は表 1 から明らかである。比較のために核発生化されていない線状ポリオキシメチレンの対応データを記載する。

表 1

三元重合体 の組成	球晶の 大きさ (ミクロン)	球比硬度 (Kp/cm^2)	引伏力 (Kp/cm^2)	引裂強度 (Kp/cm^2)	ねじり強度 (Kp/cm^2)
a —	350	1560	650	506	7600
1 0.08	32	1600	690	560	8180
2 0.06	38	1590	685	560	8160
3 0.04	40	1590	680	550	8000
4 0.02	45	1580	680	545	8030
5 0.01	55	1580	670	540	7950
6 0.005	65	1575	670	530	7950

表 2

下記成分からなる三元重合体				球晶の 大きさ (ミクロン)
例	トリオキサン (重量%)	エチレンオキサイド (重量%)	ブタンジオールジグリシジルエーテル (重量%)	
b —	—	—	—	550
7 97.8	2	0.2	0.06	17
8 97.4	2	0.6	0.01	13
9 97.0	2	1.0	0	15
10 96.0	2	2.0	0	11
11 95.0	2	3.0	0	9

例 12 ~ 18

トリオキサン 98 重量%とエチレンオキサイド 2 重量%とからなり、密度 $1.41 g/cm^3$ 、HBV - 値 $0.73 dB \cdot g^{-1}$ 及び結晶子融点 $166^\circ C$ なる線状共重合体を粉末状で線状ポリオキシメチレンの量に対して 0.5 重量%のビス-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチル-フェニル)-メタン及び 0.1 重量%のジシアングリアミドと並びに種々の量の予め同様にして安定化し、糊状

例 7 ~ 11

トリオキサン 97 重量%とジオキソラン 3 重量%とからなり、密度 $1.41 g/cm^3$ 、HBV - 値 $0.72 dB \cdot g^{-1}$ 及び結晶子融点 $166^\circ C$ なる線状共重合体を粉末状で例 1 ~ 6 に記載の安定化剤(そこに記載の量)と一緒に、且つトリオキサン、エチレンオキサイド 2 重量%及び種々の量の 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルからなる表 2 に記載の粉末状三元重合体夫々 0.5 重量%と共に混合し、均質化する。表 2 は使用された三元重合体のメルトインデックス (I_2) 及び線状ポリオキシメチレンと糊状化したポリオキシメチレンとの混合物から得られた成形体の球晶の大きさを記載したものである。

化した、トリオキサン 98 重量%、エチレンオキサイド 1.95 重量%及び 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 0.05 重量%よりなる粒状形とした三元重合体 [メルトインデックス (I_2) = $1.0 g / 10 min.$] と混合し、スクリー型押出機中で $200^\circ C$ で均質化する。押出機のシリンダー中に於ける滞留時間は約 4 分である。

本発明による成形材料からなる成形体の球晶の大きさ及び機械的性質は表 3 から明らかである。比較のために核発生化されていない線状ポリオキシメチレンの対応データを記載する。

表 3

例	三元重合体の量 (%)	球晶の大きさ (ミクロン)	球圧強度 (Kp/cm^2)	降伏応力 (Kp/cm^2)	引張強度 (Kp/cm^2)	ねじり強度 (Kp/cm^2)
c	—	230	1570	652	516	7600
12	0.5	16	1585	706	564	8180
13	1.0	14	1590	716	562	8160
14	2.0	13	1600	720	566	8140
15	3.0	12	1610	726	567	8260
16	4.0	11	1625	726	552	8300
17	5.0	9	1615	729	575	8430
18	8.0	9	1610	728	560	8450

例 19 ~ 23

トリオキサン 9.6 重量% とジオキソラン 4 重量% とからなり、密度 $1.40 g \cdot ml^{-1}$ 、RSV - 値 $0.68 d\theta \cdot g^{-1}$ 及び結晶子融点 $164^\circ C$ なる線状共重合体を粉末状で例 12 ~ 18 に記載の安定化剤と一緒に並びに表 4 に記載の粉末状三元重合体夫々 1 重量% と共に混合し、例 12 ~ 18 に記載の如くして均質化する。三元重合体とし

Q1

なる線状共重合体を粉末状で例 1 ~ 6 に記載の安定化剤 (そこに記載の量で) と一緒に並びに表 5 に記載の、トリオキサン、エチレンオキサイド (AO) 又はジオキソラン (DO) 及び多官能的に反応する化合物よりなる三元共重合体の夫々 1 重量% と例 1 ~ 6 に従つて混合し、均質化する。多官能的に反応する化合物としてはジシクロペンタジエンジオキサイド (I)、メチルグリシジルホルマール (II)、1,2,6-ヘキサントリオールとポリグリコール MQ1000 とからなるホルマール (III)、1,2,6-ヘキサントリオールホルマール (IV) 及び 1,2,6-ヘキサントリオールと 1,6-ヘキサンジオールとからなるホルマール (V) が使用せられる。表 5 は網状化した三元重合体のメルトインデックス (I_4) 及び本発明による成形材料から得られた成形体の球晶の大きさ、並びに球圧強度及び降伏応力を示したものである。

W1

特開昭47-14249 (11)

てはトリオキサン、エチレンオキサイド 2 重量% 及び種々の量の 1,4-ブタンジオール-ジグリシジルエーテルからなる三元重合体を使用する。得られた生成物について球晶の大きさを測定する。

表 4

下記成分からなる三元重合体

例	トリオキサン (重量%)	エチレンオキサイド (重量%)	ブタンジオール-ジグリシジルエーテル (重量%)	球晶の大きさ (ミクロン)
d	—	—	—	592
19	97.9	2	0.1	8
20	97.5	2	0.5	14
21	97.0	2	1.0	15
22	96.0	2	2.0	21
23	95.0	2	5.0	17

例 24 ~ 28

トリオキサン 9.8 重量% とエチレンオキサイド 2 重量% とからなり、密度 $1.41 g \cdot ml^{-1}$ 、RSV - 値 $0.71 d\theta \cdot g^{-1}$ 及び結晶子融点 $166^\circ C$

W2

表 5

例	トリオキサン (重量%)	AO 又は DO (重量%)	多官能性化合物 (重量%)	メルトインデックス	球晶の大きさ (ミクロン)	球圧強度、降伏応力 (Kp/cm^2)
e	—	—	—	—	387	1545 620
24	97.9	2 AO	0.1 (I)	0	9	1675 660
25	97.9	2 AO	0.1 (II)	0.08	21	1585 640
26	95.0	2 DO	3.0 (III)	0.05	19	1615 645
27	97.9	2 DO	0.1 (IV)	0	16	1615 645
28	97.0	2 DO	1.0 (V)	0	8	1660 660

例 29 ~ 38

トリオキサン 9.8 重量% とエチレンオキサイド 2 重量% とからなり、密度 $1.41 g \cdot ml^{-1}$ 、結晶子融点 $166^\circ C$ 及び RSV - 値 $0.73 d\theta \cdot g^{-1}$ なる線状共重合体を例 1 ~ 6 に記載の安定化剤 (そこに記載の量で) と共に並びに以下に記載

W2

の微細に粉碎した粒状化ポリオキシメチレン (DOM I ~ III) の粉末の重と混合し、スクリュ一型押出機中でシリンダー温度 190℃、ヘッド温度 180℃とし、スクリュ一速度 60 rpm で押出し、ついで粒状化する。押出機のシリンダー中に於ける滞留時間は 4 分である。

※6 は粒状ポリオキシメチレンと粒状化ポリオキシメチレンとの混合割合、並びに本発明による成形材料から得られた成形体の球品の大きさ及び球圧強度を示したものである。

POM I

トリオキササン 1000g、エチレンオキサイド 20g 及び p-グリシドオキシ-桂皮酸メチルエステル 30g よりなる混合物にシクロヘキササン 40 容量部中に BF_3 -ジブチルエーテラート 1 容量部を含む触媒溶液 3.5 ml を加え、この混合物を壁厚 0.8 mm の密閉容器中で 70℃ の一定温度中で重合せしめる。重合時間は 30 分である。得られた重合体塊を粉碎し、不安定な半アセタール末端基及び未反応単量体を除去するため

143

重合体塊をなお 60 分間 70℃ に保ち、ついで POM I に対して記載した如くしてベンジアルコール中で後処理し、洗滌し、乾燥する。かくして HSV - 値が $0.34 \text{ dg} \cdot \text{g}^{-1}$ である白色粉末 79g が得られる。

この重合体をビス-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メチル-フェニル)-メタン 0.5 重量部及びジシアンジアミド 0.1 重量部と共にブラベンダー-ブラストグラフ中で 10 分間 195℃ で窒素雰囲気の下で加熱する。得られた生成物はもはやブチロラクトンに不溶であり、その η_{sp} -値は $0.15 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である。

POM II

トリオキササン 1000g、エチレンオキサイド 20g 及び p-グリシドオキシベンズアルデヒド 50g よりなる共重合体 10g をベンジアルコール 350 ml 中で 30 分間 120℃ で 80 重量部ヒドラジン-ヒドラート溶液 0.3 ml で処理する。これにより重合体のメルトインデックスは $\eta_{sp} = 1.56 \text{ g} / 10 \text{ min}$ から $\eta_{sp} = 1.0 \text{ g} / 10 \text{ min}$

144

特開 昭 47-14249 (12)

にトリエタノールアミン 1 重量部を含むベンジアルコール中で 30 分間 150℃ で処理する。冷却重合体を吸引ろ取し、メタノールと共に数回よく洗滌し、50~70℃ で減圧下に乾燥する。重合体の収量は 670g である。又この重合体の HSV - 値は $0.78 \text{ dg} \cdot \text{g}^{-1}$ で、 η_{sp} -値は $1.27 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である。

ついで得られた重合体を粉碎し、10 時間キセノンテストランプで照射する。この後にはもはや HSV - 値は測定できない。それは重合体かもはやブチロラクトンに僅かしか溶解しないからである。メルトインデックス (η_{sp}) は $0.77 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である。

POM III

トリオキササン 85g、ジオキソラン 5g 及び p-グリシドオキシベンズアルデヒド 10g よりなる混合物にシクロヘキササン 10 容量部中に BF_3 -ジブチルエーテラート 1 容量部を含む触媒溶液 1.5 ml を加え、この混合物を密閉容器中で 70℃ の一定温度中で重合せしめる。得られた

145

に重合する。

POM IV

トリオキササン 1000g、エチレンオキサイド 20g 及び p-グリシドオキシベンズアルデヒド 50g よりなる共重合体 5g にアジピン酸ビスヒドラシド 40 ml を加え、これに更にビス-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メチル-フェニル)-メタン 3.5 ml を加えて安定化する。190℃ で 40 分間の加熱時間の後メルトインデックス (η_{sp}) は測定できない程に小さいが、反応前には $1.56 \text{ g} / 10 \text{ min}$ であった。

POM V

トリオキササン 95g と p-グリシドオキシニトロベンゾール 5g との混合物に触媒としてシクロヘキササン 40 容量部中に BF_3 -ジブチルエーテラート 1 容量部を含む触媒溶液 0.7 ml を加え、ついで POM I に対して記載の如くして重合を行い、後処理する。但しこの場合には重合時間は 60 分である。ついで洗滌して乾燥した重合体粉末を 80 重量部ヒドラジンヒドラート水

146

溶液5.0 mlが添加されている2.0のベンジルアルコール中に120～130℃で溶解し、溶解後微量のラネー-ニッケルを加える。この反応混合物を30分間120～130℃に保持する。冷却後重合体を吸引し取り、メタノールと共によく煮沸し、50～70℃で真空下に乾燥する。アミノ基含有重合体の収量は7.7gであり、そのメルトインデックスは15.7g/10 minである。

この重合体2.5gを1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕-オクタン200mgと共に、POM Iに対して記載せる如くして、190℃で溶解する。ついで3分以内に300mgの4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを少量づつ添加する。この場合溶解物の粘度は強く上昇する。更に3分の後反応を終結せしめる。HSV-値の測定は網状化度が低いためにもはや不可能である。 η_{sp} -値は0.5g/10 minである。

POM VI

トリオキサン9.8重量部とエピクロルヒドリン

400

ナル-フェニル)-メタン12.5mg及びジシアンジアミド2.5mgと共に190℃で密閉下にブラベンダー-ブラストグラフ中で溶解する。ついで1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕-オクタン200mgを添加した後全体で500mgの4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを少量づつ配量する。この場合溶解粘度は強く上昇する。更に5分の後冷却する。生成物の η_{sp} -値は0.19/10 minである。HSVの測定は重合体かブチラクトンに不溶のため不可能である。

POM VII

POM Iの製造に対して得られた、トリオキサン8.8重量部、エチレンオキサイド2重量部及びト-グリシドオキシベンズアルデヒド1.0重量部よりなる重合体2.5gをビス-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メチル-フェニル)-メタン12.5mgと共に190℃で密閉下にブラベンダー-ブラストグラフ中で溶解する。ついで15分以内に全体で37.5gのエチレンジアミンを少量づつ配量する。この時間の

400

1重量部とからなる混合物を、POM Iに対して記載せる如くして、シクロヘキサン20重量部と三弗化ホスホ-ジ-n-ブチルエーテラート1重量部との混合物0.05重量部を使用して重合する。得られた重合体塊を粉砕し、この粉末を30分間メタノール中でよく煮沸する。ついで吸引し取り、密閉下に50℃で乾燥した後、HSV-値0.64 g/g、クロル含量4.1重量部の重合体粉末が得られる。

この重合体の1重量部を水酸化カリウム1重量部、水17重量部及びメタノール3.5重量部と共にオートクレーブ中で密閉下に2時間155℃で攪拌する。冷却後得られている塊状物を粉砕し、メタノールと共に数回よく煮沸する。ついで生成物を密閉流の下で50℃で乾燥すると弱酸黄色の粉末0.6重量部が得られる。これのIR-スペクトルは明らかなヒドロキシルバンドを示す。

このヒドロキシル基含有重合体2.5gをビス-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メチル-フェニル)-メ

400

タンとからなる混合物を、POM Iに対して記載せる如くして、シクロヘキサン20重量部と三弗化ホスホ-ジ-n-ブチルエーテラート1重量部との混合物0.05重量部を使用して重合する。得られた重合体塊を粉砕し、この粉末を30分間メタノール中でよく煮沸する。ついで吸引し取り、密閉下に50℃で乾燥した後、HSV-値0.64 g/g、クロル含量4.1重量部の重合体粉末が得られる。

POM VIII

トリオキサン9.8重量部とジオキソラン2重量部とからなるメルトインデックス (η_{sp}) 9.0 g/minの粉末状重合体1.0gをシクロヘキサン(リチウムアルミニウムヒドリドで乾燥し、蒸留したもの) 100ml中に懸濁せしめ、これに量計しながら1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル1.0 ml及び三弗化ホスホ-ジ-n-ブチルエーテラート0.15 mlを加える。この混合物を密閉下に40分間45℃に保持し、ついでPOM Iに対して記載せる如くして、ベンジルアルコールで後処理し、溶解し、乾燥する。この重合体の η_{sp} -値はもはや測定できない。

400

表 6

例	融状 POM (重量%)	分枝を有する又は網 状化した POM (重量%)	球晶の 大きさ (ミクロン)	球圧硬度 (Kp/cm^2)
1	100	—	550	1545
29	99	1 POM I	15	1635
30	99	1 POM II	7	1615
31	97	3 POM II	6	1645
32	99	1 POM III	10	1610
33	99	1 POM IV	12	1615
34	99	1 POM V	25	1600
35	99	1 POM VI	10	1615
36	99.95	0.05 POM VII	30	1600
37	99	1 POM VIII	25	1605
38	97	3 POM IX	16	1610

例 3.9

アセタート末端基を有するホルムアルデヒドの融状ホモ重合体〔密度: $1.43 g \cdot ml^{-1}$; RSV-値 $0.70 dB \cdot g^{-1}$; 結晶子融点: $174^\circ C$ 〕を例 1~6 に記載の安定化剤 (そこに記載の量で)

(例)

粒状化する。表 8 は本発明による成形材料から得られた成形体の球晶の大きさを記載したものである。

POM IX

トリオキサン 9.65 重量部、ジオキソラン 2 重量部、及びテトラヒドロフランとエチレンオキサイドと 2.9-ジオキサ-ジスビロ〔3.2.3.2〕-ジエオデカン〔重量割合 50:50:0.05〕よりなるポリエーテル 1.25 重量部の混合物 100g に三弗化硼素-ジブチルエーテラート 1 容量部とシクロヘキサン 20 容量部とからなる触媒溶液 0.3 ml を加え、 $70^\circ C$ で 30 分間重合を行う。

上記のポリエーテルは夫々 100g の単量体混合物を触媒としてのトリフェニルメチル-ヘキサフルオロホスフェート 150 mg の使用下にアルミニウム管の中で $20^\circ C$ で重合することによつて製造する。重合時間は 24 時間で、後処理は水蒸気蒸留によつて行う。

得られたポリオキシメチレンを $0^\circ C$ に冷却し、

(例)

特開昭47-14249 (14)

及び例 3.3 に於て使用した POM IV 2 重量部と混合し、例 2.9~3.8 に記載の如くして、均質化し、そして粒状化する。表 7 は本発明による成形材料から得られた成形体の球晶の大きさ及び球圧硬度を未変化したホモ重合体と比較して記載したものである。

表 7

例	融状 POM (重量%)	分枝を有する又は網 状化した POM (重量%)	球晶の 大きさ (ミクロン)	球圧硬度 (Kp/cm^2)
8	100	—	482	1740
39	98	2 POM IV	27	1790

例 4.0 及び 4.1

トリオキサン 9.8 重量部とエチレンオキサイド 2 重量部とからなり、密度 $1.41 g \cdot ml^{-1}$, 結晶子融点 $166^\circ C$, RSV-値 $0.73 dB \cdot g^{-1}$ なる融状共重合体を例 1~6 に記載の安定化剤 (そこに記載の量で) と共に且つ以下に記載の POM IX 並びに POM X 夫々 1 重量部と共に混合し、例 2.9~3.8 に記載の如くして均質化し、そして

(例)

直ちに微細な粉末に粉砕する。この粉末をメタノールと水とトリエチルアミン〔66:34:0.1 (容量部)〕とからなる溶液の中に 50g 重合体/1000 ml の濃度としてオートクレーブ中で常压下に $150^\circ C$ で 30 分間分解処理に付する。ついで充分にアセトンで洗滌し、 $70^\circ C$ で窒素流の中で乾燥する。得られた生成物は $2.8 g / 10 min$ なるメルトインデックス (I_2) を示す。

POM X

これの製造は POM IX に於けると同様に行うが、たゞポリエーテルとしてはテトラヒドロフラン、エチレンオキサイド及び 1,4-ブタンジオールジグリシルエーテル (重量割合 50:50:0.5) よりなる三元重合体を使用する。得られた塊状共重合体は $4.1 g / 10 min$ なるメルトインデックス (I_2) を示す。

(例)

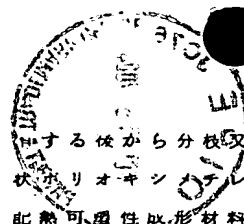
表 8

例	網状 POM (重量%)	分枝を有する又は網状 化した POM (重量%)	球晶の 大きさ (ミクロン)
h	100	—	493
40	99	1 POM X	20
41	99	1 POM Y	25

本発明は特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に関するものであるが、尚その具体例として下記をも包含するものである。

- 1) 特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に於て、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンがトリオキサン及びトリオキサンと共重合しうる多官能的に反応する化合物及び場合によりトリオキサンと共重合しうる単官能的に反応する化合物よりなる共重合体であることよりなる上記熱可塑性成形材料。
- 2) 特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に於て、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが側位又は亜側位に官能性基を

(例)



特開 847-14249 15

する係から分枝又は網状化せしめられたポリオキシメチレンであることよりなる上記熱可塑性成形材料。

- 3) 特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に於て、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンがトリオキサン及びトリオキサンと共重合しうる単官能的に反応する化合物及び分枝を有する又は網状化したポリエーテルよりなる共重合体であることよりなる上記熱可塑性成形材料。

代理人 江崎光好

5. 添附書類の目録

明細書	1通
図面	1通
委任状	1通
優先権証明書	1通
願書副本	1通



6 前記以外の発明者

住所 ドイツ国フランクフルト/マイン、エストラッヒエル・ウエーク、29
氏名 ハイッツ・シュミット

住所 ドイツ国ランゲンハイン/タウヌス、アム・ドムヘルン・ツアルト、5
氏名 カルルハイッツ・ブルク

住所 ドイツ国フランクフルト/マイン、ブツニツケル・ウエーク、20
氏名 エルンスト・ウォルテルス

住所 ドイツ国ナウロート/タウヌス、エルブゼンアツケル、42
氏名 ギュンテル・ゼクストロ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.